

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月2日

B 01 J 31/12

C 07 C 5/03

C 08 F 8/04

7059-4G

8217-4H

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン水添触媒および該触媒を用いた重合体の水添方法

⑮ 特 願 昭59-76614

⑯ 出 願 昭59(1984)4月18日

⑰ 発 明 者 増 淵 徹 夫 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 岸 本 泰 志 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

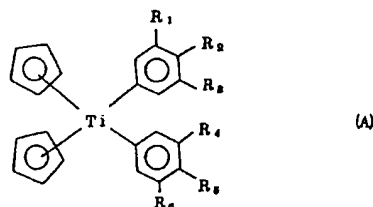
⑳ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン水添触媒および該触媒を用いた
重合体の水添方法

2. 特許請求の範囲

1. 下記(A)で示されるオレフィン性不飽和二重結
合水添触媒。(但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4の
アルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_5$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。)2. 共役ジエンを重合または共重合して得られる
重合体を不活性有機溶媒中にて、上記(A)で示され
る水添触媒の存在下に水素と接触させて、該重合
体中の共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的

に水添することを特徴とする重合体の水添方法。

3. (A)がジ-*p*-トリルビス(η-シクロペンタ
ジエニル)チタニウムである特許請求の範囲第1
項記載の水添触媒。4. 特許請求の範囲第3項記載の水添触媒を用い
る特許請求の範囲第2項記載の水添方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は室温、空气中で安定に存在し、還元性
金属化合物非存在下においても高い活性を有する
新規な水添触媒、および該水添触媒を用いる共役
ジエン重合体の水添方法に関し、さらに詳しくは
水添触媒としてのチタノセンジアリール化合物、
および該化合物を用いて温和な水添条件下にて、
共役ジエン重合体の共役ジエン単位の不飽和二重
結合を優先的に水添する方法の提供に関するもの
である。

〔従来の技術〕

オレフィン性不飽和二重結合を有する化合物の
水添触媒としては多種のものが知られており、一

般に(1) Ni, Pt, Pd, Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒と、(2) Ni, Co, Fe, Cr等の有機酸塩またはアセチルアセトン塩と有機Al等の還元剤とを用いるいわゆるチーグラ型触媒、あるいはRu, Rh等の有機金属化合物等のいわゆる有機錯触媒等の均一触媒が知られている。前者の不均一系触媒は、広く工業的に用いられているが均一系触媒と比べると一般に活性が低く、所望の水添反応を行うためには多量の触媒を要し、高温高压下で行われるので不経済となる。一方、後者の均一系触媒は、通常均一系で水添反応が進行するので不均一系と比べると活性が高く触媒使用量が少なく済み、より低温、低圧で水添できる特徴があるが、反面、触媒調整が煩雑で触媒自体の安定性も十分とはいえず、再現性にも劣り好ましくない副反応を併発しやすい欠点を有している。従つて高活性で取扱いの容易な水添触媒の開発が強く望まれているのが現状である。

一方、共役ジエンを重合または共重合して得ら

れる重合体は弾性体として広く工業的に利用されている。しかし、これら重合体は重合体鎖中に不飽和二重結合が残存しているので加硫等に有利に利用される反面、かかる二重結合は耐候性、耐酸化性等の安定性に劣る欠点を有している。特に、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素とから得られるブロック共重合体は、熱可塑性弾性体や透明な耐衝撃性樹脂として、あるいは、スチレン系樹脂やオレフィン系樹脂の改質材として加硫せずに使用されるが、重合体鎖中の不飽和二重結合のために耐候性、耐酸化性、耐オゾン性が劣り、かかる性能が要求される外装材分野等では問題となり用途が限定される。

これらの安定性に劣る欠点は、重合体を水添して重合体鎖中の不飽和二重結合をなくすことによつて著しく改善される。かかる目的で不飽和二重結合を有する炭化水素重合体を水添する方法は数多く提案されており、一般に前記(1)の担持型不均一系触媒を用いる方法と、前記(2)のチーグラ型均一系触媒を用いる方法が知られている。これら

の触媒は各々前述の特徴を有すると共に、重合体を水添する場合に、低分子化合物を水添する場合に比べて、各々さらに下記特徴を有する。

即ち、担持型不均一系触媒を用いる方法では、触媒が不飽和二重結合と接触することによつて水添反応が進行するので、反応系の粘度や重合体鎖の立体障害等の影響を受けて触媒と接触しにくくなる。従つて、重合体を効率良く水添するためにはさらに多量の触媒を要し、より厳しい条件が必要となるので重合体の分解やゲル化が起こり易くなると共にエネルギーコストも高くなる。また、共役ジエンとビニル置換炭化水素との共重合体の水添においては、通常芳香核部分も水添され、共役ジエン単位の不飽和二重結合のみを選択的に水添するのは難しい。さらに水添終了後、触媒を物理的に除去することが極めて難しく、実質上完全に分離することができない、等の欠点がある。

一方、チーグラ型均一系触媒を用いる方法は通常均一系で水添反応が進行するので活性が高く、より温和な条件で水添反応でき、しかも水添条件

を選択すれば共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体の共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結合をかなりの程度優先的に水添することも可能である。しかし、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体を水添する場合、芳香核部分に対する共役ジエン単位の不飽和二重結合の水添選択性もいまだ十分達成されていない。例えば、共役ジエン単位の不飽和二重結合を完全に水添する条件では、芳香核部分がある程度水添されてしまうのは避けられず、逆に芳香核部分の水添を完全に抑える条件では共役ジエン単位の不飽和二重結合の水添率が上がらなくなる。さらに、現状のチーグラ型均一系水添触媒は高価であり、かつ水添後触媒残渣を除去するために一般に複雑な脱灰工程を要する欠点がある。従つて経済的に有利に水添するためには、脱灰の不要な程度の使用量で活性を示す高活性水添触媒、あるいは極めて容易に脱灰できる触媒の開発が強く望まれている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は安定で取扱い易く、しかも高い活性を示し、アルキルリチウム化合物の如き還元性金属化合物等の非存在下でも高いオレフィン性不飽和二重結合の水添活性を示す触媒を発見すること、並びに共役ジエン重合体における共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水添して耐候性、耐酸化性、耐オゾン性等の安定性に優れた重合体の水添物を得る方法を見い出すことをその解決すべき問題点としているものである。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

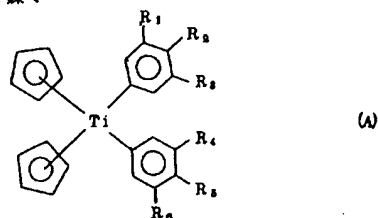
本発明は、チタノセンジアリール化合物が、アルキルリチウム化合物の如き還元性金属化合物等の還元剤を何れ併用しなくとも、チタノセンジアリール化合物単独で極めて高いオレフィン性不飽和二重結合の水添活性を示し、また、共役ジエン重合体共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水添し得るという驚くべき事実に基づきなされたものである。

即ち、本発明は

タニウムジエチル等の脂肪族アルキル基を有するチタノセン化合物が単独で水添活性を有することが知られている。(例えば、K. Clausenら、Ann. Chem., 第654巻、654頁(1962年)等)しかし、該化合物は極めて不安定であり室温空气中で発火して分解が起き、またヘリウム、アルゴン等の不活性気体中においても室温で速やかに分解が起こるため、単離や取扱いは極めて困難であり工業的に使用することは実質上できない。

一方、本発明に係る一般式(4)で示した如きチタノセンジアリール化合物は室温、空气中で安定に取扱え、単離も容易である事はすでに知られている。(例えば、L. Summersら、J. Am. Chem. Soc., 第77巻、3604頁(1955年)、M. D. Rauschら、J. Organometal Chem., 第10巻、127頁(1967年)等)かかる化合物が室温空气中で安定で容易に取扱えるにもかかわらず、単独で高い水添活性を有する事は驚くべき事であり、本発明によつて該水添触媒単独でオレフィン性不飽和二重結合を有する化合物のオレフィン性不飽

1. 下記(4)で示されるオレフィン性不飽和二重結合水添触媒、



(但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_3$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。)

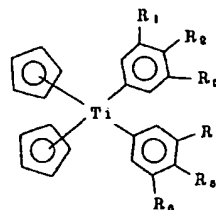
および、

2. 共役ジエンを重合または共重合して得られる重合体を不活性有機溶媒中にて、上記(4)で示される水添触媒の存在下に水素と接触させて、該重合体中の共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水添することを特徴とする重合体の水添方法に関する。

本発明の水添触媒に類似のチタノセン化合物の一種、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チ

和結合のみを低い触媒量、温和な条件下に選択的に水添する事が可能になった。さらに、本発明の水添触媒は他のチタノセン化合物に比べ種々の有機溶媒に対する溶解性が極めて良好であるという特徴を有し、溶液として用いる事ができ取扱いが容易であるので工業上極めて有利である。

本発明に係るオレフィン性不飽和二重結合水添触媒は一般式



で示される。但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_3$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。アルキル炭化水素基の炭素数が5以上のもの、および $R_1 \sim R_3$ または $R_4 \sim R_5$ がすべてアルキル基のものでは立体障害から収率良く合成することが難しく室温での貯蔵安定性も劣るので好ましくない。

また、アルキル炭化水素基がチタンに対しオルトの位置にある化合物は合成が困難である。係る水添触媒の具体的な例としては、ジフェニルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ジ-m-トリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ジ-p-トリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ジ-m、p-キシリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ビス(4-エチルフェニル)ビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ビス(4-ブチルフェニル)ビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム等が挙げられる。アルキル炭素基の炭素数が多い化合物ほど貯蔵安定性が低下し、一方積種の有機溶媒に対する溶解性は良好となるので、安定性と溶解性のバランスからジ-p-トリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウムが最も好ましい。

本発明に係る水添触媒は公知の方法により合成することができる。(例えば、L. Summers ら、J. Am. Chem. Soc., 第 77 巻、360 頁(1955

年)、M. D. Rausch ら、J. Organometallics, Chem., 第 10 巻、127 頁(1967 年))

また、本発明の触媒はオレフィン性不飽和二重結合を有する全ての化合物に適用することができる。例えば、1-ブテン、1,3-ブタジエン、シクロペンテン、1,3-ペンタジエン、1-ヘキセン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、スチレン等の水添に好適に用いることができる。

一方、本発明の水添触媒は前述の如く、単独で高い水添活性並びに選択性を有し、安定に取扱え溶解性も優れるので不飽和二重結合を有する重合体の水添に特に好適に用いられる。重合体の水添に適応した場合、低触媒量、温和な条件下にて水添を行なえるためゲル化等の副反応も起こらず、さらに水添後の脱灰も実質上不要となるので効率的かつ経済的であるので工業上特に有用である。

本発明は不飽和二重結合を有する重合体の全てに適用することができるが、好ましい実施態様は共役ジエンを重合または共重合して得られる共役ジエン重合体である。かかる共役ジエン重合体と

しては、共役ジエン単独重合体及び共役ジエン相互あるいは共役ジエンの少なくとも1種と共役ジエンと共重合可能なオレフィン単量体の少なくとも1種とを共重合して得られる共重合体等が含まれる。かかる共役ジエン重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、一般的には4〜約12個の炭素原子を有する共役ジエンが挙げられ、具体的な例としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。工業的に有利に展開でき、物性の優れた弾性体を得る上からは、1,3-ブタジエン、イソブレンが特に好ましい。

一方、本発明の方法は共役ジエンの少なくとも1種と共役ジエンと共重合可能なオレフィン単量体の少なくとも1種とを共重合して得られる共重合体の水添に特に好適に用いられる。かかる共重合体の製造に用いられる好適な共役ジエンとして

は、前記共役ジエンが挙げられ、一方のオレフィン単量体としては、共役ジエンと共重合可能な全ての単量体が挙げられるが、特にビニル置換芳香族炭化水素が好ましい。即ち、共役ジエン単位の不飽和二重結合のみを選択的に水添する本発明の効果を十分蒸餾し、工業的に有用で価値の高い弾性体や熱可塑性弾性体を得るためには、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体が特に重要である。かかる共重合体の製造に用いられるビニル置換芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、i-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等が挙げられ、特にスチレンが好ましい。具体的な共重合体の例としては、ブタジエン/スチレン共重合体、イソブレン/スチレン共重合体等が工業的価値の高い水添共重合体を与えるので最も好適である。

かかる共重合体においては、単量体は重合体鎖

全体に統計的に分布しているランダム共重合体、漸減ブロック共重合体、完全ブロック共重合体、グラフト共重合体が含まれるが、工業的に有用な熱可塑性弾性体としての特徴を発現するためにはブロック共重合体が特に好ましい。

かかるブロック共重合体は少なくとも1個のビニル置換芳香族炭化水素を主とした重合体ブロックAと、少なくとも1個の共役ジエンを主とした重合体ブロックBを有する共重合体が好適に用いられ、ブロックAには少量の共役ジエンが、またブロックBには少量のビニル置換芳香族炭化水素が含まれてもよい。かかるブロック共重合体は直鎖型の他に、カップリング剤でカップリングしたいわゆる分岐型、ラジアル型あるいは星型のブロック共重合体が包含される。さらに、本発明に好ましく使用されるブロック共重合体は、ビニル置換芳香族炭化水素含有量5重量%ないし95重量%が好ましく、また共役ジエン単位のミクロ構造が1,2-ビニル結合20~70重量%が特に好ましい。かかる範囲にあるブロック共重合体は、水

添反応後オレフィン部分が良好なゴム弾性を有するため、工業的に有用であるばかりでなく、水添反応後の溶液粘度が低く、溶媒の除去が容易で経済的に製造することができる。

かかる重合体におけるビニル置換芳香族炭化水素重合体ブロック含有率は、L. M. Kolthoffら、J. Polymer Sci., 第1巻、429頁(1946年)の方法に従って測定することができ、含有率は全重合体中のブロック重合体含有率で表わしたものである。

また、重合体中の共役ジエン単位の1,2-ビニル結合含有率は、赤外線吸収スペクトルを用い、ハンブトン法(R. R. Hampton, Anal. Chem., 第29巻、923頁(1949年))によつて定めることができ、共役ジエン単位中の1,2-ビニル結合の割合を計算し、これを全重合体中の重量比に換算したものである。(詳細は特願昭58-6718、特願昭58-186983に記載。)

本発明の水添反応に用いる重合体は、一般的には分子重約1000~約100万を有するもので、

公知のいかなる重合方法、例えばアニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法、ラジカル重合法、あるいは溶液重合法、エマルジョン重合法等で製造される重合体を用いることができる。特に、アニオン重合法により得られたリビングポリマーの水添は、リビング末端を失活する事なく連続的に行え、効率的かつ経済的であるので工業上有用である。

本発明の水添反応の好ましい実施態様は、オレフィン性不飽和二重結合を有する化合物又は前記重合体を不活性有機溶媒に溶解した溶液において行われる。もちろん、シクロヘキセン、シクロオクテンの如き室温で液体の低分子量化合物の場合は溶媒に溶解しなくても水添反応は行なえるが、反応を均一に温和な条件下で行なうには溶媒に溶解した溶液において行なうのが好ましい。「不活性有機溶媒」とは溶媒が水添反応のいかなる関与体とも反応しないものを意味する。好適な溶媒は、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、の如き脂肪族炭化水素類、シク

ロヘキサン、シクロヘプタンの如き脂環族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランの如きエーテル類の単独もしくは混合物である。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素も、選択された水添反応条件下で芳香族性二重結合が水添されない時に限って使用することができる。

本発明の水添反応は、一般的には上記被水添物溶液を水素または不活性雰囲気下、所定の温度に保持し、攪拌下または不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによつて実施される。不活性雰囲気とは、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等の水添反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気下を意味する。空気や酸素は触媒成分を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。また窒素は水添反応時触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気である事が最も好適である。

一方、触媒は単独でそのまま反応溶液に加えて

もよいし、不活性有機溶媒の溶液として加えてもよい。触媒を溶液として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応のいかなる副反応とも反応しない前記各種溶媒を使用することができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。

触媒の添加量は被水添物100g当り0.02～20ミリモルで十分である。この添加量範囲であれば被水添物のオレフィン性不飽和二重結合を優先的に水添することが可能で、芳香核二重結合の水添は実質的に起こらないので極めて高い水添選択性が実現される。20ミリモル以上の添加においても水添反応は可能であるが、必要以上の触媒使用は不経済となり、水添反応後の触媒脱灰、除去が複雑となる等不利となる。また選択された条件下で重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結合を定量的に水添する好ましい触媒添加量は、重合体100g当り0.1～5ミリモルである。

本発明の水添反応は元素状水素を用いて行われ、より好ましくはガス状で被水添物溶液中に導入さ

れる。水添反応は攪拌下で行われるのがより好ましく、導入された水素を十分迅速に被水添物と接触させることができる。水添反応は一般的に0～150℃の温度範囲で実施される。0℃以下では触媒の活性が低下し、かつ水添速度も遅くなり多量の触媒を要するので経済的でなく、また150℃以上では副反応や分解、ゲル化を併発し易くなり、かつ芳香核部分の水添も起こりやすくなつて水添選択性が低下するので好ましくない。さらに好ましくは40～120℃の範囲である。

水添反応に使用される水素の圧力は1～100kg/cm²が好適である。1kg/cm²以下では水添速度が遅くなつて実質的に頭打ちとなるので水添率を上げるのが難しくなり、100kg/cm²以上では昇圧と同時に水添反応がほぼ完了し実質的に意味がなく、不必要な副反応やゲル化を招くので好ましくない。より好ましい水添水素圧力は2～30kg/cm²であるが、触媒添加量等との相関で最適水添圧力は選択され、実質的には前記好適触媒量が少量になるに従つて水添圧力は高圧側を選択して

実施するのが好ましい。

本発明の水添反応時間は通常数秒ないし50時間である。他の水添反応条件の選択によつて水添反応時間は上記範囲内で適宜選択して実施される。

本発明の水添触媒は単独で十分な水添活性を有するので特に他の成分を必要としないが、有機アルミニウム、有機リチウムの如き還元性有機金属化合物が反応系に存在してもよいし、さらにテトラヒドロフラン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンの如き極性化合物が存在していてもよい。

本発明の触媒は、水添条件を適宜選択することによつてオレフィン性不飽和二重結合を定量的に水添することもできるし、所望の水添率に制御することも可能である。特に重合体を水添する場合は、重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結合が50%以上好ましくは90%以上水添された水添重合体を得ることができる。またより好ましくは共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体を水添した場合、共役ジエン単位の不飽和二

重結合の水添率が50%以上好ましくは90%以上、かつ芳香核部分の水添率が10%以下の選択的に水添された水添共重合体を得ることができる。共役ジエン単位の水添率が50%未満であると耐候性、耐酸化性、耐熱性の改良効果が十分でない。また、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体の場合には、芳香核部分が水添されても顕著な物性改良効果は認められず、特にブロック共重合体の場合は本来の優れた加工性、成形性が悪くなる。さらに芳香核部分の水添には多量の水素が消費され、高温、高圧、長時間の水添反応が必要となり経済的に実施しにくくなる。本発明に係る重合体水添触媒は極めて選択性に優れ、実質的に芳香核部分は水添されないので工業上極めて有利である。

オレフィン性不飽和二重結合の水添率は、赤外スペクトル、ガスクロマトグラフィー等により求める事ができる。特に、重合体の水添率は、芳香核部分を含む場合は紫外線吸収スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの測定により、また芳香核

部分を含まない場合は赤外線吸収スペクトルの測定により求めることができる。即ち、芳香核部分の水添率は紫外線吸収スペクトルの芳香核部分の吸収（例えば、スチレンの場合は250 mμ）より重合体中の芳香核部分の含有量を測定し、次式から算出される。

$$\text{重合体中の芳香核部分の水添率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{水添反応後の重合体中の芳香核含量}}{\text{水添反応前の重合体中の芳香核含量}} \right) \times 100$$

また、共役ジエン単位の水添率は赤外線吸収スペクトルより、前記ハンプトン法によつて不飽和部分、即ち共役ジエン単位からなる部分（シス、トランス、ビニル各結合の合計）と芳香核部分の重合体中の濃度比 r と、紫外線吸収スペクトルで求めた水添前後の芳香核含量から計算される。

$$r = \frac{\text{水添反応後の重合体中の共役ジエン単位含量} \quad (\text{未水添共役ジエン単位含量})}{\text{水添反応後の重合体中の芳香核含量} \quad (\text{未水添芳香核含量})}$$

$$\text{重合体中の共役ジエン単位水添率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{水添反応後の重合体中の共役ジエン単位含量}}{\text{水添反応前の重合体中の共役ジエン単位含量}} \right) \times 100$$

解、除去され重合体より除かれるので、触媒を脱灰したり除去したりするための特別な操作は必要とせず、極めて簡単なプロセスで実施することができる。

〔発明の効果〕

以上のように本発明の新規な水添触媒によつて、オレフィン性不飽和二重結合の水添反応が効率的に可能となり、特に共役ジエン重合体を高活性な触媒によつて温和な条件で水添すること、さらに共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結合を極めて選択的に水添することが可能となつた。

また、本発明の方法によつて得られる水添重合体は、耐候性、耐酸化性の優れた弾性体、熱可塑性弾性体もしくは熱可塑性樹脂として使用され、また紫外線吸収剤、オイル、フィラー等の添加剤を加えたり、他の弾性体や樹脂とブレンドして使用され、工業上極めて有用である。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、

$$= \left[1 - \frac{r \times (\text{水添反応後の芳香核含量})}{(1 - \text{水添反応前の芳香核含量})} \right] \times 100$$

本発明の触媒を用いて水添反応を行つた溶液からは、水添された目的物を蒸留、沈殿等の化学的または物理的手段で容易に分離することができる。特に、本発明の方法により水添反応を行なつた重合体溶液からは必要に応じて触媒残渣を除去し、水添された重合体を溶液から容易に単離することができる。例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈殿せしめ回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入後、溶媒と共に蒸留・回収する方法、~~反応液を攪拌下熱湯中に投入後、溶媒と共に蒸留・回収する方法~~または直接反応液を加熱して溶媒を留去する方法等で行なうことができる。本発明の水添方法は使用する水添触媒量が少量である特徴を有する。従つて、水添触媒がそのまま重合体中に残存しても得られる水添重合体の物性に著しい影響を及ぼさず、かつ水添重合体の単離過程において触媒の大部分が分

本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例 1

攪拌機、滴下漏斗および還流冷却器を備えた1ℓ三つ口フラスコに無水エーテル200 mlを加えた。装置を乾燥ヘリウムで置換し、リチウムワイヤー小片17.4 g (2.5モル)をフラスコ中に切り落とし、エーテル300 ml、プロモベンゼン157 g (1モル)の溶液を室温で少量滴下した後、還流下で徐々にプロモベンゼンのエーテル溶液を全量加えた。

反応終了後反応溶液をヘリウム雰囲気下にて戸過し、無色透明なフェニルリチウム溶液を得た。

乾燥ヘリウムで置換した攪拌機、滴下漏斗を備えた2ℓ三つ口フラスコに、ジクロロビス(シクロペンタジエニル)チタニウム99.6 g (0.4モル)および無水エーテル500 mlを加えた。先に合成したフェニルリチウムのエーテル溶液を室温攪拌下にて約2時間で滴下した。反応混合物を空气中で戸別し、不溶部をジクロロメタンで洗浄後、戸液および洗浄液を合わせ減圧下にて溶媒を除去

した。残留物を少量のジクロロメタンに溶解した後、石油エーテルを加えて再結晶を行なった。得られた結晶を戸別し、戸液は再び濃縮させ上記操作を繰り返してジフェニルビス(7-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た。収量は120g(収率90%)であつた。得られた結晶は橙黄色針状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点147℃、元素分析値: C, 79.5; H, 6.1; Ti, 14.4であつた。

参考例2

ブロモベンゼンの代りにp-ブロモトルエンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ジ-p-トリルビス(7-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率87%)。このものは黄色結晶状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点145℃、元素分析値: C, 80.0; H, 6.7; Ti, 13.3であつた。

参考例3

ブロモベンゼンの代りに4-ブromo-o-キシレンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ジ

-m,p-キシリルビス(7-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率83%)。このものは黄色結晶状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり融点155℃、元素分析値: C, 80.6; H, 7.2; Ti, 12.2であつた。

参考例4

ブロモベンゼンの代りにp-ブロモエチルベンゼンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ビス(4-エチルフェニル)ビス(7-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率80%)。このものは黄色結晶であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点154℃、元素分析値: C, 80.4; H, 7.3; Ti, 12.3であつた。

参考例5

2ℓのオートクレーブ中にシクロヘキサン500g、1,3-ブタジエンモノマー100g、n-ブチルリチウム0.05gを加え、攪拌下60℃にて3時間重合した。次いでこのリビング重合体溶液

を多量のメタノール中にあけ失活、析出させた後60℃にて50時間真空乾燥した。このものは、1,2-ビニル結合を11%含有し、GPCで測定した数平均分子量約15万のポリブタジエンであつた。

参考例6

1,3-ブタジエンの代りにイソブレンを用いた以外は参考例5と全く同じ方法でイソブレン重合体を合成した。このものは、1,2-ビニル結合10%、数平均分子量約15万であつた。

参考例7

オートクレーブ中にシクロヘキサン400g、スチレンモノマー15gとn-ブチルリチウム0.11gを加え、60℃で3時間重合し、次いで1,3-ブタジエンモノマーを70g加えて60℃で3時間重合した。最後にスチレンモノマー15gを添加し、60℃で3時間重合した。このリビング重合体溶液を多量のメタノール中にあけ失活、析出させた後、60℃にて50時間真空乾燥した。

得られた重合体は結合スチレン含有量30%、

ブロックスチレン含有量28%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量12%(全重合体換算8%)、数平均分子量約6万のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体であつた。

参考例8

スチレンモノマー量を各々40g(合計80g)、1,3-ブタジエンモノマー量を20gとする以外は参考例7と全く同じ方法で、高スチレン量のスチレン-ブタジエン-スチレン型のブロック共重合体を合成した。

このものは、結合スチレン含有量80%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量15%(全重合体換算3%)、数平均分子量約6万であつた。

参考例9

参考例7において、さらにテトラヒドロフランをn-ブチルリチウムに対して35倍モル加えた以外は全く同じ方法で、結合スチレン含量30%、ブロックスチレン含量24%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量39%(全重合体換算23%)のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック

ク共重合体を合成した。

参考例 10

オートクレーブ中にシクロヘキサン 2000g、1,3-ブタジエンモノマー 65g、ローブチルリチウム 0.75g およびテトラヒドロフランをモル比で $n\text{-BuLi}/\text{THF} = 40$ の割合で加え、70℃で45分重合し、次いでスチレンモノマー 100gを加えて30分、さらに1,3-ブタジエンモノマー 235gを加えて45分、最後にスチレンモノマー 100gを加えて30分重合した。このリビング重合体溶液を多量のメタノール中にあげ失活、析出させた後、60℃にて50時間真空乾燥した。

このものは、結合スチレン含有量 40%、ブロックスチレン含有量 34%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量 36% (全重合体換算 22%)、数平均分子量約 6 万のブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体であつた。

参考例 11

スチレン含有量 28%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量 13% (全重合体換算 9%)、数平均分子量約 6 万であつた。

実施例 1~4

1-ヘキセン、シクロヘキセンをシクロヘキサンで希釈し、濃度 15% に調整して水添反応に供した。

十分に乾燥した容量 2g の攪拌器付オートクレーブに、上記オレフィン化合物溶液 1000g を仕込み、減圧脱気した後水素置換し、攪拌下 90℃ に保持した。

次いで参考例 1~4 で得られた水添触媒 4 ミリモルをシクロヘキサンに溶解し 2 重量% に調整した溶液全量をオートクレーブ中へ仕込み、5.0 kg/cm² の乾燥したガス状水素を供給し攪拌下 2 時間水添反応を行なつた。いずれも 30 分以内に実質的な水素吸収は完了し、反応液は無色透明な均一溶液であつた。反応液を常温常圧に戻した後、ガスクロマトグラフィー分析により水添率を求めた。

各水添触媒を用いた 1-ヘキセン、シクロヘキ

センの水添結果を表 1 にまとめた。

1,3-ブタジエンの代りにイソブレンを用いた以外は参考例 7 と全く同じ方法で、スチレン-イソブレン-スチレン型ブロック共重合体を合成した。

参考例 12

このものは、結合スチレン含有量 30%、ブロックスチレン含有量 29%、イソブレン単位の1,2-ビニル結合含有量 13% (全重合体換算 9%)、数平均分子量は約 6 万であつた。

参考例 13

参考例 5 と全く同じ方法でリビングポリブタジエンを重合した。このものは重合体 100g 当り 0.65 ミリモルのリビングリチウムを有し、一部単離して分析したところ、1,2-ビニル結合を 13% 含有し、数平均分子量は約 15 万であつた。

参考例 14

参考例 7 と全く同じ方法でスチレン-ブタジエン-スチレン型リビングブロック共重合体を重合した。このものは重合体 100g 当り 1.65 ミリモルのリビングリチウムを有し、一部単離して分析したところ、結合スチレン含有量 30%、ブロック

センの水添結果を表 1 にまとめた。

表 1 に示した如く、いずれの水添触媒を用いてもオレフィン性不飽和二重結合はほぼ定量的に水添され、極めて良好な水添活性を示した。

(表 1)

実 施 例	1	2	3	4
水添触媒種	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
	オレフィンの水添率 (%)			
1-ヘキセン	99	100	98	96
シクロヘキセン	100	100	99	97

実施例 5~13 比較例 1

参考例 5~11 で得られた各種重合体を精製乾燥したシクロヘキサンで希釈し、重合体濃度 5 重量% に調整して水添反応に供した。また、参考例 12、13 で得られた各リビングポリマー溶液を精製乾燥したシクロヘキサンで希釈し、リビングポリマー濃度 5 重量% に調整して水添反応に供した。

十分に乾燥した容量2ℓの攪拌器付オートクレーブに、上記各種重合体溶液またはリビングポリマー溶液1000gを仕込み、減圧脱気後水素置換し、攪拌下90℃に保持した。次いで参考例2で得られた水添触媒0.2ミリモルをシクロヘキサンに溶解し2重量%に調整した溶液全量をオートクレーブ中へ仕込み、5.0 kg/cm²の乾燥したガスクラスタを供給し攪拌下2時間水添反応を行なった。いずれも60分以内に実質的な水素吸収は完了し、反応液は無色透明な均一溶液であつた。反応液を常温常圧に戻してオートクレーブより取出し、多量のメタノールを加えてポリマーを沈降させ、分別後乾燥し、白色の水添ポリマーを得た。得られた水添重合体の水添率、性状を表Ⅱに示した。

表Ⅱに示した如く、いずれのポリマーも共役ジエン単位は定量的に水添され、かつスチレン単位は殆んど水添されず極めて良好な活性と選択性を示した。

一方、比較例1として水添触媒にジクロロビス(γ-シクロペンタジエニル)チタニウムのトル

エン溶液を用いた以外は同様に、参考例5で得られたポリブタジエンの水添反応を行なった。結果を表Ⅱに示した。

(表Ⅱ)

触媒	比較例1	実施例13	実施例12	実施例11	実施例10	実施例9	実施例8	実施例7	実施例6	実施例5	参考例2
比較例1	1	13	12	11	10	9	8	7	6	5	参考例2
ポリマー番号	Q ₁ TiOL	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
IL/Tiモル比	5	13	12	11	10	9	8	7	6	5	0
共役ジエン単位の水添率(%)	0	41	17	0	0	0	0	0	0	0	98
スチレン単位の水添率(%)	<1	97	99	98	97	99	98	97	96	98	—
水添ポリマーの性状	—	<1	硬い樹脂状	硬い樹脂状	硬い樹脂状	硬い樹脂状	硬い樹脂状	硬い樹脂状	硬い樹脂状	硬い樹脂状	柔らかい樹脂状

実施例14～21

参考例10で合成したブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体を精製乾燥したシクロヘキサンにて希釈し5重量%とし、この溶液1000gをオートクレーブに仕込み、実施例5と同様にして表Ⅱに示した各種条件で水添した。結果を表Ⅱに示した。

(表Ⅱ)

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
水添触媒種	参考例2	同左	同左	同左	同左	参考例1	同左	同左
水添触媒量(mmol/重合体100g)	0.1	1.0	1.0	3.0	3.0	0.1	1.0	3.0
水添圧力(kg/cm ²)	30	10	5	5	2	30	5	5
水添温度(℃)	100	100	60	100	60	100	60	100
水添時間(分)	120	60	120	30	120	120	120	30
ブタジエン単位の水添率(%)	97	98	96	98	97	96	97	98
スチレン単位の水添率(%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

昭和59年8月1日

実施例22

水添触媒として参考例2で得られた触媒0.2ミリモルをシクロヘキサランに溶解し2重量%に調整した後、室温、暗所、アルゴン雰囲気下に30日間放置したものを用いた以外は実施例7と全く同じ方法、条件にて水添反応を行なった。

得られた水添重合体のブタジエン単位の水添率は96%、スチレン単位の水添率は1%以下で、実施例7と同等の結果となり、触媒を溶液として貯蔵しても活性や性能は変わらない結果を示した。

出 願 人 旭化成工業株式会社

代 理 人 豊 田 善 雄

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-76614号

2. 発明の名称

オレフィン水添触媒および該触媒を用いた
重合体の水添方法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮 崎 輝

4. 代 理 人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊 田 善 雄

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および
「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 同書第14頁6行目の「十分蒸揮し」を「十分発揮し」と訂正する。

(3) 同書第19頁7行目の「0.02～」を「0.005～」と訂正する。

(4) 同書第23頁7行目の

$$\left[\begin{array}{l} \text{重合体中の芳香核} \\ \text{部分の水添率(\%)} \end{array} = \left(1 - \frac{\text{水添反応後の} \\ \text{重合体中の芳香核含量}}{\text{水添反応前の} \\ \text{重合体中の芳香核含量}} \right) \times 100 \right]$$

を次のように訂正する。

$$\left[\begin{array}{l} \text{重合体中の芳香核} \\ \text{部分の水添率(\%)} \end{array} = \left(1 - \frac{\text{水添反応後の} \\ \text{重合体中の芳香核含量}}{\text{水添反応前の} \\ \text{重合体中の芳香核含量}} \right) \times 100 \right]$$

(5) 同頁第39頁10行目の次に以下の文章及び表を挿入する。

「実施例23～29

参考例13で得られたスチレン-ブタジエン-スチレン型リビングブロック共重合体を乾燥シクロヘキサランで希釈し重合体濃度10%としたリビ

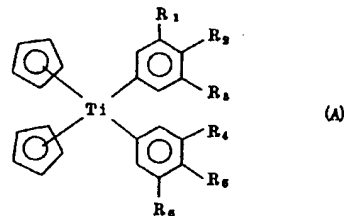
ング共重合体溶液を、乾燥した2リットルオートクレーブに仕込み、乾燥水素ガスで系内を置換した。

これに濃度5.0ミリモル/100mlのブタノールのシクロヘキサラン溶液を、水添反応時に表Ⅳに示したリビングLi/Tiモル比となるよう予め添加し、リビングリチウムの一部を失活させた。

次いで、参考例2で得られた水添触媒を表Ⅳに示した量添加し、表Ⅳに示した条件にて水添反応を行なった。結果を表Ⅳに示した。

表Ⅳ

実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
水添触媒種 (参考例番号)	2	2	2	2	2	2
触媒量 (ミリモル/ポリマー100g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5
リビングLi/Ti モル比	4	4	8	1	1	2
水添圧力 水 (kg/cm ²)	10	5	5	10	10	5
水添温度 (°C)	60	90	60	90	90	60
水添時間 (分)	90	60	90	120	60	60
ブタジエン単位の水添率 (%)	96	98	97	96	98	95
スチレン単位の水添率	<1	<1	<1	<1	<1	<1



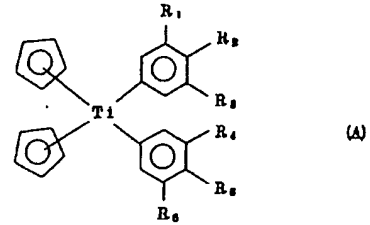
(但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_5$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。)

で示される水添触媒の存在下に水素と接触させて、該重合体中の共役ジエン単位の不飽和二重結合を選択的に水添することを特徴とする重合体の水添方法。

4. (A)がジ-*p*-トリルビス(7-シクロペンタジエニル)チタニウムである特許請求の範囲第3項記載の水添方法。

特許請求の範囲

1. 下記式(A)で示されるオレフィン性不飽和二重結合水添触媒。



(但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_5$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。)

2. (A)がジ-*p*-トリルビス(7-シクロペンタジエニル)チタニウムである特許請求の範囲第1項記載の水添触媒。

3. 共役ジエンを重合または共重合して得られる重合体を不活性有機溶媒中にて、下記式(A)：

手続補正書

昭和59年11月9日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-76614号

2. 発明の名称

オレフィン水添触媒および該触媒を用いた重合体の水添方法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮 崎 御

4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話 501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁護士 豊 田 善 雄

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第9頁4行目の「654頁」を「8頁」と訂正する。
- (2) 同第11頁7行目の「ジ-m、p-キシリル」を「ジ-3.4-キシリル」と訂正する。
- (3) 同書第28頁1行目の「m,p-キシリル」を「3.4-キシリル」と訂正する。
- (4) 同書第16頁16行目の「全重合体中の」を「全共役ジエン中の」と訂正する。
- (5) 同書第31頁6行目の「40」を「1/40」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.